

Н. П. ДИЕВ и М. И. КОЧНЕВ

О СТРУКТУРЕ МЕДНОЙ ОКАЛИНЫ И МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 19 V 1952)

Изучению процесса окисления меди при низких и высоких температурах посвящено большое число работ. В раннем исследовании ⁽¹⁾ было показано, что большая часть окалины представляет собой закись меди Cu_2O , но при температурах ниже 1025° поверх этой пленки образуется еще тонкий слой окиси меди CuO . Такое указание не давало ясного представления о том, какой из этих окислов образуется первоначально. Кроме того, указанные авторы, ссылаясь на небольшую толщину слоя окиси меди не придали этому слою в процессе окисления никакого значения и сделали вывод, что окись меди не оказывает заметного влияния на проникновение кислорода через окалину.

В работе В. И. Архарова и З. А. Ворошиловой ⁽²⁾ по исследованию окисления чистой меди при температурах до 500° было установлено, что толщина слоя окиси меди достигает 0,1 всей толщины окисной пленки. Толщина слоя окиси меди имеет соизмеримые размеры: например, после 2-часового окисления при 490° порядок ее величины близок к $6 \cdot 10^{-4}$ мм, т. е. более чем в 1000 раз больше параметра элементарной ячейки. Кроме того, в этой работе авторы пришли к выводу, что первоначально образуется тонкий наружный слой окиси меди и уже под ним, в результате диффузии кислорода, происходит образование слоя закиси меди. При этом было отмечено, что слой закиси меди растет быстрее, чем слой окиси меди.

Многими исследованиями было доказано, что в процессах окисления металлов и при диффузии весьма большое значение имеет кристаллографическая структура и параметры кристаллической решетки фаз, принимающих участие в процессе ^(3, 4). Наличие двухсторонней встречной диффузии меди и кислорода было показано в работе ⁽⁵⁾.

Поскольку нет никаких оснований пренебрегать диффузией кислорода через окалину при окислении меди, нельзя не учитывать при этом, хотя бы и тонкого, слоя окиси меди, его структуры и параметров решетки.

Наши исследования по окислению катодной меди и ее сплавов с другими металлами также показали, что на наружной поверхности окалины имеется более темный слой небольшой толщины. Химическим анализом окалины во всех случаях обнаружено количество кислорода, превышающее его содержание в закиси меди, что подтверждает наличие слоя окиси меди различной толщины, в соответствии с условиями опыта.

Существование поверхностного слоя окиси меди на медной окалине вполне закономерно, поскольку этот окисел в атмосфере воздуха является устойчивым до температуры $\sim 1025^\circ$ (6). При указанной температуре упругость диссоциации окиси меди становится равной парциальному давлению кислорода в воздухе, следовательно, только при более высокой температуре не будет происходить образования слоя свободной окиси меди.

В кристаллической решетке окиси меди на каждый ион меди приходится в два раза больше ионов кислорода, чем в закиси меди. Но при меньшем атомном весе кислорода и, наоборот, большем ионном радиусе (чем у меди) окись меди имеет, однако, плотность (6,32—6,43) больше, чем закись меди (5,75—6,09) (7). Это наблюдается и у природных минералов тенорита и куприта (8, 9). Следовательно, окись меди должна иметь более плотную упаковку ионов в кристаллической решетке.

Анализ кристаллографических характеристик окислов меди (10) показывает, что окись меди должна оказывать большее сопротивление при диффузии атомов и ионов элементов, чем закись меди. Следовательно, слой окиси меди в медной окалине влияет на кинетику окисления меди.

Экспериментальные данные показывают, что скорость окисления катодной меди при нагревании в интервале температур от 600 до 1000° на каждые 100° возрастает в 2,3—1,7 раза. Содержание кислорода в окалине при этих условиях находится в пределах 11,5—12,2% (в Cu_2O 11,2%). При нагревании меди при 1030° , т. е. только на 5° выше температуры возможного существования CuO , скорость окисления ее уже значительно увеличивается по сравнению с температурой 1000° . В этом случае скорость окисления меди увеличивается в 2 раза только за интервал в 30° *. Содержание кислорода в окалине в этом случае составляет 9,6% (меньше, чем в закиси меди), т. е. получается раствор меди в закиси меди.

Резкое увеличение скорости окисления меди при нагревании выше температуры 1025° объясняется отсутствием в окалине в этих условиях слоя окиси меди.

Учитывая наличие слоя окиси меди в окалине, можно объяснить не только количественные изменения в процессе окисления меди, но и дать качественно новую схему механизма окисления и объяснить некоторые явления, происходящие в медной окалине.

Многими исследователями (1-3, 5) было показано, что окалина в основном состоит из Cu_2O , а наружный слой CuO значительно тоньше слоя закиси меди. Окись меди, будучи устойчивым соединением в условиях атмосферы воздуха, оказывается неустойчивой в слое окалины на границе окись меди — закись меди. Это происходит вследствие значительного снижения концентрации кислорода в толще окалины по сравнению с наружной поверхностью окиси меди. Вследствие этого на границе CuO — Cu_2O происходит перестройка решетки CuO в решетку Cu_2O .

Протеканию этого процесса способствует диффузия ионов меди, протекающая в направлении к наружной поверхности окалины (5).

Внутренняя поверхность слоя окиси меди становится источником кислорода, который может реагировать с приходящими ионами меди или диффундировать к меди через решетку закиси меди, имеющую значительно большие размеры междоузлий и менее равномерное пространственное расположение ионов, чем окись меди.

Рост толщины слоя закиси меди происходит в двух направлениях: на границе Cu — Cu_2O и на границе Cu_2O — CuO ; он может протекать как за счет атомов кислорода, диффундирующих из газовой

* Определено Г. Г. Залазинским.

среды, так и за счет атомов кислорода, первоначально связанных в CuO .

Вследствие более легкой диффузии через решетку Cu_2O и затрудненной через слой CuO , на границе этих фаз в слое окалины может происходить накопление ионов меди. Повышенная концентрация избыточных ионов меди на внутренней границе CuO приводит к образованию закиси меди по реакции



или при взаимодействии с атомарным кислородом



Протекание обоих этих процессов вероятно, так как диффузия атомов кислорода, имеющих меньшие размеры ($R_{\text{AO}} = 0,6 \text{ \AA}$), через слой CuO должна происходить легче, чем ионов меди, имеющих большие размеры ($R_{\text{ICu}} = 0,96 \text{ \AA}$; $R_{\text{ACu}} = 1,24 \text{ \AA} - 1,28 \text{ \AA}$). Такое представление механизма окисления не исключает возможности диффузии ионов меди на внешнюю поверхность окалины.

Рассмотренный механизм окисления меди предполагает значительное увеличение толщины окалины за счет роста слоя Cu_2O на границе $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$.

Переход решетки окиси меди на внутренней поверхности слоя в решетку закиси меди и образование закиси меди на этой же границе за счет диффундирующих ионов меди приводит к значительному объемному увеличению окалины на границе этих фаз.

Объемные изменения в пределах границы окись — закись меди вызывают возникновение напряжений в окалине, вследствие чего происходит деформирование тонкого наружного слоя окиси меди вплоть до его растрескивания, что и наблюдается иногда на практике.

Периодическое образование трещин в слое окиси меди при изотермическом нагреве не вызывает отскакивания окалины и имеет следствием периодическое увеличение скорости окисления. При этом кривая окисления меди представляет собой ступенчатую серию накладывающихся друг на друга парабол. Такое явление наблюдалось при исследовании сплавов на медной основе при температурах ниже 800° и отмечалось в более ранних исследованиях ((¹¹), стр. 86).

Указанный здесь механизм процесса окисления меди на основании анализа экспериментальных данных и кристаллофизических констант окислов меди является до некоторой степени гипотетичным, но он не противоречит известным до сих пор экспериментальным фактам.

Предложенный механизм окисления меди в атмосфере воздуха более полно передает физическую картину процесса при температурах до 1025° . Схема, рассмотренная Г. В. Акимовым ((¹¹), стр. 32, 56), не учитывает наружного слоя окиси меди на окалине и является справедливой при условии, когда окисление меди происходит в атмосфере с парциальным давлением кислорода ниже, чем упругость диссоциации окиси меди. На практике чаще приходится иметь дело с окислением меди в атмосфере воздуха. При этих условиях схема Г. В. Акимова, воспроизводящая представление Пиллинга и Бедвортса, может отражать действительный ход процесса только в узком интервале температур от 1025° до температуры плавления меди (1083°).

В заключение авторы выражают благодарность проф. В. И. Архарову за просмотр рукописи и указания.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. V. Pilling and R. E. Bedworth, *J. Inst. Metals*, **29**, 529 (1929).
- ² В. И. Архаров и З. А. Ворошилова, *ЖТФ*, **5**, 1625 (1935). ³ В. И. Архаров, *Окисление металлов*, 1945. ⁴ В. З. Бугаков, *Диффузия в металлах и сплавах*, 1949. ⁵ В. И. Архаров и З. П. Кичигина, *ЖТФ*, **18**, в. 2 (1948).
- ⁶ А. Н. Вольский, *Теория металлургических процессов*, ч. 1, 1935. ⁷ *Сборн. физических констант*, 1937, стр. 24, 468. ⁸ А. Г. Бетехтин, *Минералогия*, 1950, стр. 355—358. ⁹ А. Н. Винчелл, *Оптическая минералогия*, 1949, стр. 63.
- ¹⁰ А. Г. Бетехтин, А. К. Болдырев и др., *Курс минералогии*, 1931, стр. 216—263.
- ¹¹ Г. В. Акимов, *Основы учения о коррозии и защите металлов*, 1946, стр. 86, 32, 56.